

正

優先権主張 (国名・出願日・出願番号)

削除



(金3000円)

特 許 願

昭和48年12月22日

特許庁長官殿

- 発明の名称 有機材料組成物
- 発明者 埼玉県浦和市白崎4-9-8番地 アデカ・アデカ化学株式会社 (名)
- 特許出願人 埼玉県浦和市白崎4-9-8番地 アデカ・アデカ化学株式会社 代表者 村田 久人 (ほか0名)
- 代理人 東京都中央区日本橋明町2丁目38番地 秋沢 政光 (ほか1名)
- 添附書類の目録

(1) 明細書 1通	(5) 出願審査請求書 1通
(2) 図面 1通	(6) 願書副本 1通
(3) 委任状 1通	(7)
(4) 優先権証明書 1通	(8)

①9 日本国特許庁 公開特許公報

①特開昭 50-105559
④公開日 昭50.(1975) 8.20
②特願昭 49-3302
②出願日 昭48.(1973)12.22
審査請求 未請求 (全14頁)

庁内整理番号 7344 46
6917 4A 2115 46
7202 48
6845 47

⑤2日本分類

130B2
251A231.31
251K111
18 A1
19 A1

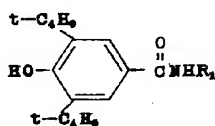
⑤1 Int. Cl²

C09K 15/2011
C08K 5/22
C08J 7/06
C11D 10/00
C11B 5/00

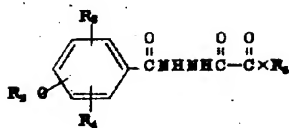
明 細 書

- 発明の名称 有機材料組成物
- 特許請求の範囲

次の一般式 (I) または (II) で表わされる化合物の少くとも一種を含有してなる光の効果に対して安定性を有し、また重金属の接触に対して抵抗性を有する有機材料組成物、



(I)



(II)

(式中、

- R_1 は含窒素芳香族複素環化合物残基を示す。
 R_2 は水素原子または脂肪族炭化水素残基を示す。
 R_3 および R_4 は同一であるかしくは異なるもの

であり、それぞれ水素原子、または脂肪族炭化水素残基を示す。

X は $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHNH-$ 、または $-NHN=C-$ 基を示す。

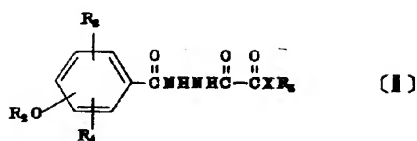
R_5 は水素原子、または脂肪族もしくは芳香族炭化水素残基を示す。

R_6 は脂肪族もしくは芳香族炭化水素残基を示し、また R_6 と直接結合して炭素原子を含む環を形成する。))

3 発明の詳細な説明

本発明は光の効果に対して安定であり、又重金属に対して抵抗性を有する有機材料組成物に関する。

さらに詳しくは光の効果により劣化又は分解され易い有機材料、および重金属の接触により分解又は劣化され易い有機材料に次の一般式 (I) または (II) で表わされる化合物の少くとも一種を含有させることからなる光および重金属に対して安定な有機材料組成物を提供するものである。



(式中、

R_4 は含窒素芳香族複素環化合物残基を示す。

R_5 は水素原子または脂肪族炭化水素残基を示す。

R_3 および R_1 は同一であるもしくは異なるものであり、それぞれ水素原子、または脂肪族炭化水素残基を示す。

X は $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHNH-$ または $-NHNH=O-$ 基を示す。

R_2 は水素原子、または脂肪族もしくは芳香族炭化水素残基を示す。

R_5 は脂肪族もしくは芳香族炭化水素残基を示し、また R_5 と直接結合して炭素原子を含む環を形成する。)

炭化水素油、合成樹脂、ゴムなどの有機材料は一般に紫外線に対して敏感であり、また重金属との接触に対しても敏感で、これらの作用により劣化又は分解を起こし、有機材料の色の変化、機械的強度変化等を引き起し長期の使用に耐え得ない次点がある。

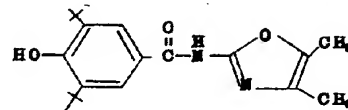
この劣化又は分解防止のために従来種々の紫外線の吸収剤あるいは重金属不活性化剤が用いられており、ある程度の効果をあげているが、かかる光安定剤、重金属不活性化剤は、それ自身、熱空気酸化に対して安定性が悪く、かつ分散性も優れず、満足すべきものではない。

本発明の目的はかかる欠点を除去し、光安定剤、重金属不活性化剤自身の熱および空気酸化に対する安定性および分散性を改良して長期にわたる作用に対して安定な有機材料組成物を提供することにある。

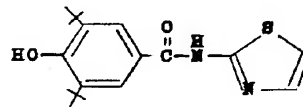
本発明の前記一般式で表わされる代表的な化合物を挙げれば、例えば次の表-1の化合物がある。尚表-1の化合物の式中の記号 X はターシャリーブチル基を示す。

表 - 1

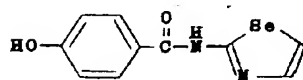
例 1



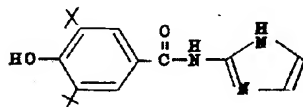
例 2



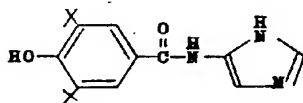
例 3

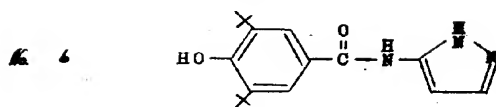


例 4

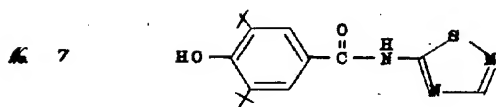
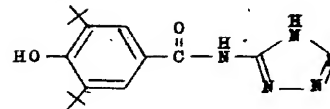


例 5

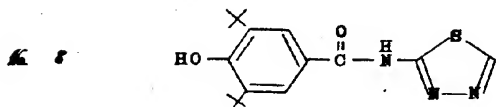
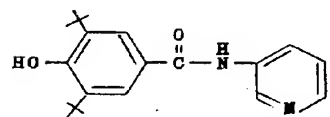




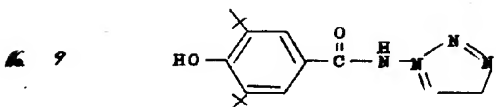
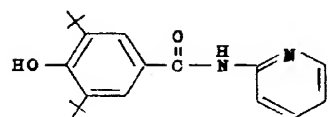
№ 11



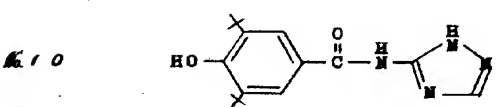
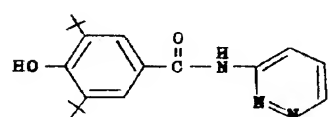
№ 12



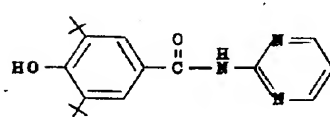
№ 13



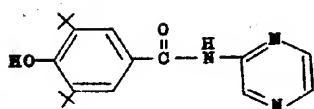
№ 14



№ 15



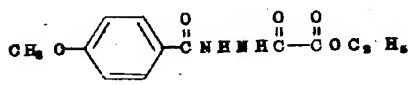
№ 16



№ 21



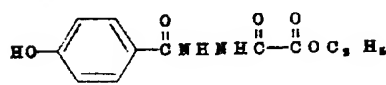
№ 17



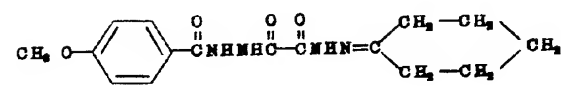
№ 22



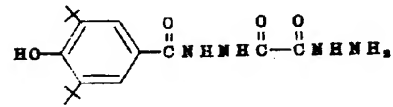
№ 18



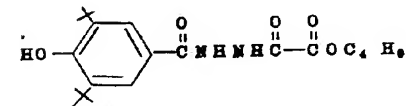
№ 23



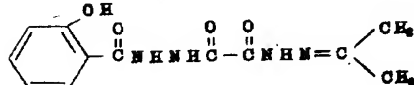
№ 19

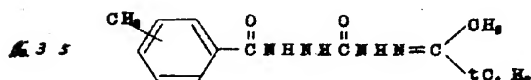
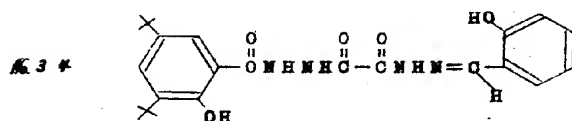
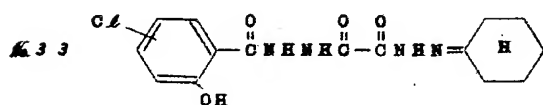
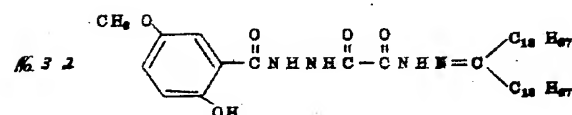
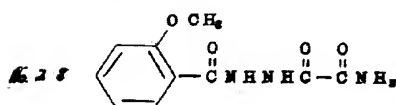
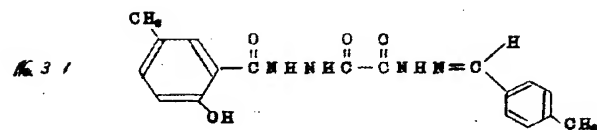
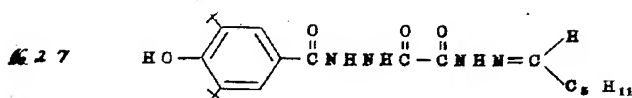
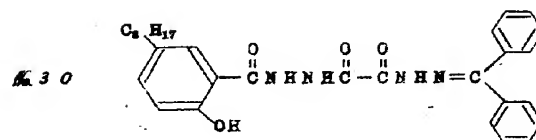
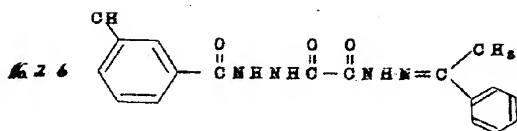
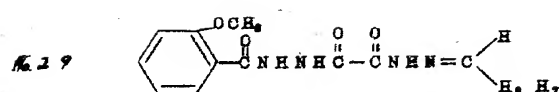
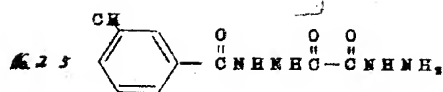


№ 24



№ 20

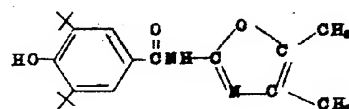




本発明の有機材料用光安定剤、金属不活性化剤の具体的な製造方法は、以下の合成例によつて説明される。

しかしながら本発明はここに記載された合成例によつて制限を受けるものではない。

合成例 1 (例 1 の化合物の合成)



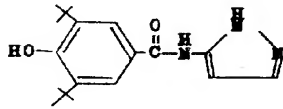
5-アミノ-3,4-ジメチルイソオキサゾール 1/1 g と、3,5-ジ-tert-ブチル-4-オキシ安息香酸フェニル 3.6 g とジオキサソ 50 cc との混合物を溶媒の還流下 7 時間反応させた。反応物は粘稠な半固体となるが、まだ熱いうちにエタノール 120 cc を加えてよく攪拌しながら冷却し、生成物を濾過し、エタノールで数回洗浄し、白色粉末 1.92 g を得た。

生成物の確認は赤外線吸収スペクトルおよび元素分析により行なつた。

生成物分析値 C 70.03% H 5.11% N 2.07%

計算値 C 69.7% H 5.1% N 2.13

合成例 2 (底6の化合物の合成)



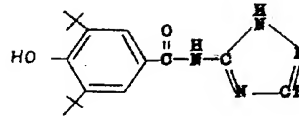
3-アミノピラゾール 8.5 g と 3,5-ジ-tert-ブチル-4-オキシ安息香酸フェニル 3.6 g とジメチルホルムアミド 70 cc との混合物を窒素の気流下、150℃で6時間加熱撹拌した。反応終了後一夜放置し、戸通して析出した沈澱を集め、熱エタノール 50 cc で2回洗浄し、白色粉末 7.8 g を得た。

生成物の確認は、赤外線吸収スペクトル及び元素分析により行なつた。

生成物分析値 C 68.71% H 7.78% N 1.29%

計算値 C 68.5% H 7.9% N 1.32

合成例 3 (底10の化合物の場合)



3-アミノ1,2,4-トリアゾール 8.5 g と 3,5-ジ-tert-ブチル-4-オキシ安息香酸フェニル 3.6 g とジメチルホルムアミド 60 cc との混合物を12時間150℃に加熱撹拌した。

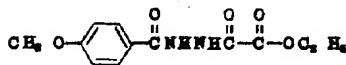
これを80℃でまで冷却し、エタノール 100 cc を加えて冷却し、析出した沈澱を戸通し、エタノールで数回洗浄して白色粉末 2.41 g を得た。

生成物の確認は赤外線吸収スペクトル及び元素分析により行なつた。

生成物分析値 C 64.65% H 7.58% N 1.760%

計算値 C 64.53 H 7.65 N 1.771

合成例 4 (底17の化合物の合成)



p-アニス酸ヒドラジド 1.4 g と、シユウ酸エチルフェニル 21.5 g とジオキサン 15 ml との混合物をジオキサンの還流下12時間加熱撹拌した。冷却して固化した反応混合物に石油エーテルを 50 cc 加えて戸通しエーテルで洗浄した。

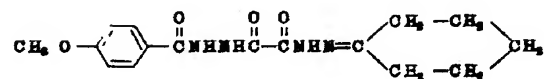
この生成物をさらにベンゼンに溶解させ熱戸通して不溶物を除き冷却して析出する沈澱を集めて白色粉末を得た。収量 1.48 g。

生成物の確認は赤外線吸収スペクトルおよび元素分析に依つた。

生成物分析値 C 54.29% H 5.09% N 1.032%

計算値 C 54.13 H 5.30 N 1.052

合成例 5 (底23の化合物の合成)



合成例4の生成物 1.2 g とヒドラジン・ヒドライド (80%) 3.5 g とエタノール 30 cc とを 60℃で3時間反応させた後、脱溶媒して乾固した。次いで再びエタノール 30 cc と、シクロヘキサノン 6 g とを加えて、湯浴上に一夜放置した。

冷却後析出した沈澱を戸通しエタノールで洗浄し、白色粉末 7 g を得た。

生成物の確認は、赤外線吸収スペクトル及び元素分析に依つた。

生成物の分析値 C 58.05% H 5.98% N 4.77%

計算値 C 57.82 H 6.07 N 4.86

本発明において光の効果に対して安定化され金属との接触に対して安定化され得る有機材料は、主として重合体物質、例えばポリオレフィン、望ましくは α -オレフィン重合体、例えばポリプロピレン、場合によつては交差結合ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリメチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン；単量体の共重合体、例えばエチレン/プロピレン共重合体、プロピレン/ブテン-1共重合体、プロピレン/イソブチレン共重合体、スチレン/ブタジエン共重合体；エチレン及びプロピレンとジエン、例えばヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、またはエチリデン-ノルボルネンとのターポリマー；上記ホモポリマーの混合物、例えばポリプロピレンとポリエチレン、ポリプロピレンとポリブテン-1、ポリプロピレンとポリイソブチレンなどである。望ましくはポリプロピレンまたはその混合物及びプロピレン単位を有する共重合体；スチレン及びブタジエンとアクリロニトリル、アクリル酸及びメタ

リル酸エステル、場合によつてはビニルエステルまたは塩化ビニルとの共重合体及びグラフト重合体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどの重合体もしくは共重合体のごときハロゲン含有系重合体；及び重縮合物、例えば、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリウレタン、ポリチオエーテル、チオプラスチック、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂カルバシド樹脂、エポキシ樹脂などがある。又天然重合体、例えば、セルロース、羊毛、木綿、絹、じん皮、ジュート、大麻、毛皮、毛髪、皮革、ゼラチン、にかわ、ゴム；

更に半合成品として、セルロースエステル、ニトロセルロース、セルロースエステル、再生セルロース、カゼインプラスチック；

その他として、香料、石ケン、クリーム、染料、化学漂白剤、洗浄剤、織物、紙等があげられる。

又合成エステルベースを有する油及びロウもまた本発明により安定化される。

さらに本発明なる有機材料組成物には、以下に示す諸添加剤との併用によりその効果は著しく増大する。あるいは、また、新たな特性を賦与し、該材料組成物の有用性を増大せしめる。

就中、フェノール系酸化防止剤としては、例えば1-オキシ-3-メチル-4-イソプロピルセネン、2, 6-ジ-第3-ブチルフェノール、2, 4-ジ-メチル-6-第3-ブチルフェノール、2, 6-ジ-第3-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジ-メチル-6-(2'-メチルシクロヘキシル)フェノール、アルキル化フェノール、2, 5-ジ-第3-ブチルヒドロキノン、3-第3-ブチル-4-オキシ-アニソール、スチレン化フェノール、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、2, 5-ジ-第3-アミルヒドロキノン、2, 6-ジ-第3-ブチル-4-メトキシフェノール、4-ヒドロキシメチル-2, 6-ジ-第3-ブチルフェノール、2, 6-ジ-第3-ブチル- α -ジメチルアミノ-p-クレゾール、4-オキシ-3, 5-ジ-第3-ブチルベンジルホスホ

ン酸エステル、例えばジメチル、ジエチルまたはジオクタデシルエステル、 β -4-オキシ-3, 5-ジ-第3-ブチルフェニルプロピオン酸と1価又は多価アルコール、例えばメタノール、エタノール、オクタデカノール、ヘキササンジオール、ノナンジオール、トリメチルヘキササンジオール、チオジエチレングリコール、トリメチロールエタン又はペンタエリスリトールとのエステル、6-(4-オキシ-3, 5-第3-ブチルアニリノ)-2, 4-ジオクチル-チオ- α -トリアジン、2, 4-ビス(3, 5-ジ-第3-ブチル-4-オキシフェノキシ)-6-オクチルチオ- α -トリアジン、N-ステアロイルパラアミノフェノール、4, 4'-ジオキシジフェニル、4, 4'-ビス-(2, 6-ジ-第3-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-第3-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-第3-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレン-ビス-(6-第3-ブチル-0-クレゾール)、4, 4'-メチレン-ビス-(2,

6-ジ-第3・ブチルフエノール)、2,2'-ジ
 -オキシ-3,3'-ジ(α-メチルシクロヘキシ
 ル)-5,5'-ジメチル-ジフエニルメタン、1,
 1'-ビス-(4-オキシ-フエニル)-シクロヘ
 キサン、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス-(
 2-シクロヘキシルフエノール)、4,4'-ブチ
 リデン-ビス(6-第3・ブチル-ε-クレゾー
 ル)、2,2'-チオ-ビス-(4-メチル-6-
 第3・ブチルフエノール)、ビス-(2-オキシ
 -3,5-ジ-第3・ブチルフエニル)サルファ
 イド、4,4'-チオ-ビス-(3-メチル-6-
 第3・ブチルフエノール)、4,4'-チオ-ビス
 -(6-第3・ブチル-0-クレゾール)、ビス
 -(3,5-ジ-第3・ブチル-4-オキシベン
 ジル)-マロン酸のエステル、例えばドデシルエ
 ステル、ジオクタデシルエステル及び2-ドデシ
 ル-メルカプト-エチルエステル及びp-第3オ
 クチルフエニルエステル、1,1'-ビス(4-オ
 キシ-2-メチル-5-第3・ブチルフエニル)
 -3-ドデシルメルカプト-ブタン、2-(3-

メチル-4-オキシ-5-第3ブチルベンジル)
 -マロン酸ジオクタデシルエステル、0-(3,
 5-ジメチル-4-オキシフエニル)-チオグリ
 コール酸オクタデシルエステル、トリス(3,5
 -ジ-第3・ブチル-4-オキシベンジル)イソ
 シアヌレート、トリス(3,5-ジ-第3・ブチ
 ル-4-オキシフエニル)プロピオニルオキシエチ
 ル)イソシアヌレート、2,6-ビス-(2'-オ
 キシ-3-第3・ブチル-3'-メチルベンジル)
 -4-メチルフエノール、1,1,3-トリス-(
 2'-メチル-4'-オキシ-3-第3・ブチルフエ
 ニル)-ブタン、1,3,5-トリス(3',5'-
 ジ-第3・ブチル-4'-オキシベンジル)-2,
 4,6-トリメチルベンゼン、トリス(3,5-ジ
 -第3・ブチル-4-オキシフエニル)ホスファ
 ート、4-オキシメチル-1-ホスファ-2,6,
 7-トリオキサビシクロ-[2,2,2]-オクタン
 -3-(3,5-ジ第3ブチル-4-オキシフエ
 ニル)-プロピオネート、1,3,5-トリス(3,
 5-ジ第3ブチル-4-オキシ-ハイドロシナ

モイル)ヘキサヒドロ-0-トリアジントリス(3,
 5-ジ第3ブチル-4-オキシフエニル)プロピ
 オニルオキシエチル)イソシアヌレートなどがあ
 る。

ホスファイト系酸化防止剤としては、例えばジ
 フェニルデシルホスファイト、トリフェニルホス
 ファイト、トリス-ノニルフエニルホスファイト、
 トリデシルホスファイト、トリス(2-エチルヘ
 キシル)ホスファイト、トリブチルホスファイト、
 ジラウリルアシドホスファイト、ジブチルアシド
 ホスファイト、トリス(ジノニルフエニル)ホス
 ファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、
 トリラウリルホスファイト、ビス(ネオペンチル
 グリコール)1,4シクロヘキサジメチレンホ
 スファイト、ジステアリルペンタエリスリトール
 ジホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリ
 トールジホスファイト、ジフェニルアシドホスファ
 イト、トリス(ラウリル-2-チオエチル)ホス
 ファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフエニル)
 ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデ

ンジフエノールポリホスファイト、ジフェニル・
 ビス(4,4'-ε-ブチリデンビス(2-第3ブチ
 ル-5-メチルフエノール))チオジエタノール
 ジホスファイト、ビス(オクチルフエニル)・ビ
 ス(4,4'-ε-ブチリデンビス(2-第3ブチ
 ル-5-メチルフエノール))1,6ヘキサンジ
 オールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソ
 プロピリデンジフエノール・ペンタエリスリト
 ールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスフ
 アイト、テトラトリデシル-4,4'-ε-ブチリ
 デンビス(2-第3ブチル-5-メチルフエノー
 ル)ジホスファイト、テトラトリデシル-1,1,
 3-トリス(2'-メチル-3'-第3ブチル-4'-
 オキシフエニル)ブタンジホスファイト、テトラ
 (C₁₅~₁₈ 混合アルキル)4,4'-イソプロピリデ
 ンジフエニルジホスファイト、トリス(4-オキ
 シ-2,5-ジ-第3ブチルフエニル)ホスファ
 イト、トリス(4-オキシ-3,5-ジ-第3ブ
 チルフエニル)ホスファイト、2-エチルヘキシ
 ルジフエニルホスファイトなどがある。

アミン系酸化防止剤としては、例えばフェニル-*o*-ナフチルアミン、フェニル-*m*-ナフチルアミン、*N*, *N'*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジ-*o*-ナフチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジ-第2-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-ドデシル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、モノ-及びジ-オクチルイミノジベンジル、重合2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどがある。

硫黄系酸化防止剤としては、例えばβ-チオージプロピオン酸のエステル、例えばエチル、ラウリル、ステアリル、ミリスチルまたはトリデシルエステル、2-メルカプト-ベンズイミダゾールの塩、例えば亜鉛塩、ジフェニルチオ尿素、ステアリル-(3, 3-ジメチル-4-オキシベンジル)チオグリコール酸エステル、チオジプロピオン酸、フェノチアジン、テトラキス(β-ドデシルチオプロピオニルオキシメチル)メタンなど

も単独の金属石鹸を採ることも出来る。

さらに無毒の有機材料を得るためには、前記の通常用いられる金属石鹸のうち無毒なものを選んで用いれば無毒かつ熱安定性の良好な有機材料組成物が得られる。

その他必要に応じて、たとえば可塑剤、エポキシ安定剤、有機キレート剤、顔料、充填剤、発泡剤、帯電防止剤、金属不活性化剤、防曇剤、造核剤、ブレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、光安定剤、螢光剤、防黴剤、殺菌剤、非金属安定化剤、エポキシ樹脂、醃酸エステル、光劣化剤、チオ尿素誘導体、加工助剤、離型剤、補強剤などを包含させることができる。

次に本発明を実施例によつてさらに具体的に説明する。しかしながら本発明は次に示す実施例によつて限定されるものではない。

実施例 1

ポリ塩化ビニル	100部
DOP	50 "
* Mark AO/43	1 "

がある。

本発明に用いられる金属石鹸としては通常用いられている金属石鹸をすべて含みこれらにはCd, Ba, Zn, Ca, Mg, Sr, Pb, Sn, K又はNaなどの石鹸があげられる。

また本発明において「金属石鹸」で総称されるものには例えば有機錫メルカプタイド化合物、金属フェネート、ケト酸の金属錯塩などの化合物も包含される。

一般に金属石鹸類を安定剤として使用する場合には有機錫系安定剤、鉛石鹸類などのごとく単独に用いることの多いものもあるがCd, Ba, Zn, Ca, Mg, Sr, K, Naなどの金属石鹸類はこれらの2種またはそれ以上を併用することが多い。例えばCd-Ba, Cd-Ba-Zn, Ba-Zn, Ca-Zn, Ca-Mg, Ca-Mg-Zn, Cd-Ba-有機錫、有機錫-Ba, 有機錫-Ca, Cd-Ba-Pb, Zn-Sr, Ca-Sr, K-Zn, Na-Znなど使用目的に応じて多くの組合せが採用される。本発明になる有機材料組成物は多くの金属石鹸群の中から目的に応じた金属石鹸の組合せを採ること

ステアリン酸

0.3部

試料 (表-2)

0.1 "

上記配合によりロール上で混練し厚さ1mmのシートを作つた。このシートをウエザオメーター中で耐光性試験を行なつた。その結果を表-2に示す。

* アデカアーガス社製 Ba-Zn系安定剤

表 2

試料	劣化までの照射時間
参考例1-1	480
実施例1-1	680
1-2	700
1-3	640
1-4	780
1-5	810
1-6	640
1-7	640
1-8	700
1-9	610
1-10	640
1-11	660

※チバガイギー社製紫外線吸収剤

実施例 2

ポリプロピレン 100 部

ジラウリルチオジプロピオネート 0.3%

* グットライトー 3114 0.1%

試料 (表-3) 0.1%

上記配合によりロール上で混練した後、プレス加工して0.5mmシートを作製した。

このシートを用いてウエザオメーター中で耐光性試験を行なった。その結果を表-3に示した。

*グットリフチ社製フェノール系抗酸化剤

表 3

試料	劣化時間
参考例2-1	640
2-2	500
実施例2-1	810
2-2	890
2-3	840
2-4	780
2-5	840
2-6	750
2-7	810
2-8	770
2-9	840
2-10	780
2-11	770

実施例 3

エチレン-酢酸ビニルコポリマー* 100 部

試料 (表-4) 0.2%

上記混合によりロール上120℃で混練した後、120℃でプレスシート(1.0mm)を作成した。このシートをウエザオメーター中で耐光性試験を行ない500時間後の抗張力残率を測定した。その結果を表-4に示した。

*日本ポリケミカル製、ウルトラセンUE630

第 一 表

号	試 料	500時間 後の抗張力残率
参考例 3-1	2-ヒドロキシ-4-オクタノ ベンゾエノン	68%
実施例 3-1	底 1 (表-1)	88%
3-2	底 4 (1)	80
3-3	底 8 (1)	78
3-4	底 10 (1)	78
3-5	底 14 (1)	75
3-6	底 15 (1)	80
3-7	底 17 (1)	83
3-8	底 18 (1)	81
3-9	底 24 (1)	84
3-10	底 33 (1)	82

実施例 4

流動パラフィン

100 部

試 料 (表-5)

0.2%

流動パラフィンの310nmの波長における紫外線透過率(標準セルとしてパスレンダス10mmを使用し、空気を対象とした場合の透過率)を測定した。

結果を表-5に示す。

表 - 5

底	試 料	310nmの透過率
参考例 4-1	なし	96%
実施例 4-1	底 1 (表-1)	72%
4-2	底 17 (1)	68
4-3	底 23 (1)	54
4-4	底 24 (1)	57
4-5	底 29 (1)	55
4-6	底 30 (1)	56
4-7	底 32 (1)	55

実施例 5

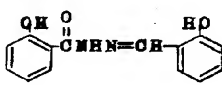
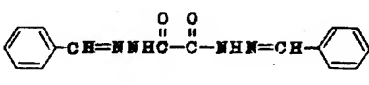
本発明の有機材料組成物の重金属接触による劣化に対する防止効果を見るために、下記の配合で銅微細粉を含有する厚さ0.5mmのポリプロピレンフィルムを、ミキシングロールで180℃で8分間加工し、次いで180℃200kg/cm²の条件で5分間圧縮成型して得た。このシートフィルムをホットバークオーブン150.5℃で加熱劣化を空気中で行い、変色あるいはもろくなつた時点劣化開始時間とした。その結果を次の表-6に示す。

〔 配 合 〕

未安定化ポリプロピレン樹脂	100部
Topanol GA*	0.20%
ジステアリンチオジプロピオネート	0.3%
トリノニルフェニルホスファイト	0.1%
銅 微 細 粉	1.0%
試 料 (表-6)	0.50%

* 英国 ICI 社製フェノール系抗酸化剤

表 - 6

底	試 料	劣化開始 時 間
参考例 5-1	なし(銅粉なし)	5
5-2	なし	<1
5-3		5
5-4		5
実施例 5-1	底 1 (表-1)	42
5-2	底 2 (1)	48
5-3	底 5 (1)	60
5-4	底 6 (1)	54
5-5	底 12 (1)	72
5-6	底 19 (1)	48
5-7	底 22 (1)	60
5-8	底 25 (1)	42
5-9	底 27 (1)	48
5-10	底 28 (1)	54
5-11	底 34 (1)	49

実施例 6

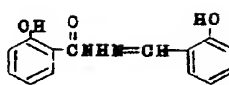
本実施例では次の配合

未安定化ポリプロピレン樹脂	100部
Irganox 1010	0.1
(スイスチバガイギー社製フェノール系抗酸化剤)	
ジラウリルチオジプロピオネート	0.3
試料(表-7)	0.4

に従ってらいかい機で70分間乾燥状態で混和した。この際試料化合物は平均5ミクロンの微粒子を用いた。この混和物を30ミリメートルの押し出し機(回転数301rpm)を用い温度245℃で押し出しを行いコンパウンドを作成した。

このコンパウンドを180℃、200kg/cm²の条件で5分間圧縮成型を行い0.5mmの厚さのシートを作成した。該シートを40×50mmの大きさに切断し、0.03mmの厚さの圧延銅箔を上下からサンドウィッチ状にはさみ、145gの荷重を全体均一に加え密着させ、15.0℃で空気雰囲気中ホットバックオーブン中で銅箔接触加熱劣化試験を行った。なお、分散性については視覚的に判断し極

表 - 7

試料	劣化時間	分散性
参考例 6-1	なし(銅箔接触せず)	1420 ◎
6-2	なし	96 ◎
6-3		168 ×
実施例 6-1	試料 1(表-1)	1310 ◎
6-2	試料 4()	1240 ○
6-3	試料 5()	1200 ◎
6-4	試料 9()	1240 ○
6-5	試料 10()	1380 ◎
6-6	試料 15()	1120 ○
6-7	試料 17()	1270 ◎
6-8	試料 20()	1310 ◎
6-9	試料 23()	1180 ◎
6-10	試料 24()	1310 ◎
6-11	試料 35()	1280 ◎

特開 昭50-105559(11)

めて透明なものは◎、良好○、未溶解分が点在するものは×であらわした。その結果を次の表-7に示す。

実施例 7

銅線等の被覆に多く使用されているポリエチレンについてその効果を次の様な複合材料を用いて銅粉線込みで試験した。

即ち次の配合、

ハイゼックス	5100E*	100部
銅 微 細 分		1.2
試料(表-8)		0.3

(* 三井石油化学社製安定化中低圧ポリエチレン)

でミキシングロールでもつて素練り加工し、次いで150℃、200kg/cm²の条件で5分間圧縮成型し0.5mmの厚さのシートを作成した。このシートフィルムをホットバックオーブン148℃で空気雰囲気下、加熱劣化試験を行う。劣化開始時間は変色グリーン状になつた時期を示す。

その結果を次の表-8に示す。

表 - 8

試料	試料	劣化開始時間
参考例7-1	なし	18
実施例7-1	試料2(表-1)	284
7-2	試料6()	306
7-3	試料7()	256
7-4	試料8()	380
7-5	試料10()	464
7-6	試料18()	330
7-7	試料19()	292
7-8	試料21()	480
7-9	試料23()	342
7-10	試料28()	268
7-11	試料32()	332

実施例8

有機複合材料は、しばしば着色して用いられる。特に顔料が利用される割合は大きい。

通常用いられる顔料中には配位化合物の形で重金属が存在しこの一部が有機材料の劣化を加速する。本例は顔料に対する劣化の程度を次の如き方法により試験したものである。即ち実施例5に記載されている配合(試料表-9)および操作によつて得られたコンパウンド100部に対し0.20部の銅フタロシアニンブルーを加え混ぜて180℃で5分間ロールミルで混練したフィルム状物を180℃、200 kg/cm²、5分間圧縮成形して0.5mmのシートを作成する。

この試験片(10×20mm)10枚を160℃で空気雰囲気下ギヤーオーブン中で加熱試験し同一サンプル中5枚以上変色劣化した時点をも劣化開始時間とした。その結果を次の表-9に示す。

表 - 9

試料	試料	劣化開始時間
参考例8-1	なし	72
実施例8-1	試料1(表-1)	480
8-2	試料2()	420
8-3	試料3()	386
8-4	試料4()	340
8-5	試料5()	404
8-6	試料9()	392
8-7	試料12()	328
8-8	試料14()	374
8-9	試料25()	386
8-10	試料33()	368

実施例9

次の配合

ABS樹脂 (Blendex 111)	100部
ステアリン酸亜鉛	0.5
二酸化チタン	5.0
試料(表-10)	0.5

で実施例5の方法に従つてシートを作成した。ついで同様の方法で銅箔を密着させ180℃で1時間空気雰囲気下オーブン中で加熱試験した。その結果を次の第5表に示す。尚着色配合を次の記号を用いて示した。

++++ (著しく激しく着色)

++ (わずかに着色)

+

(淡黄白色)

表 10

試料	試料	着色度合
参考例 9-1	なし	+++++
実施例 9-1	試 1 (表-1)	++
9-2	試 5 (〃)	+
9-3	試 6 (〃)	+
9-4	試 19 (〃)	++
9-5	試 22 (〃)	+
9-6	試 25 (〃)	++
9-7	試 35 (〃)	++

実施例 10

天然ゴム 100 部に酸化亜鉛 50 部、ステアリン酸 1.0 部、銅微細粉 1.0 部、フェニルペーサーナフチルアミン 1.0 部及び試料 (表-11) 0.5 部を配合した試料を酸素圧 760 mm 中で 128℃ で老化試験を行つた。

その劣化時間は急激に酸素吸収が起きる時間を劣化開始時間と定め、その急激な酸素吸収量は経験的に 50 ml/g としてその時間を示した。

その結果を表-11に示す。

表 11

試料	試料	劣化開始時間
参考例 10-1	なし	<25分
実施例 10-1	試 6 (表-1)	394
10-2	試 7 (〃)	346
10-3	試 8 (〃)	372
10-4	試 10 (〃)	372
10-5	試 19 (〃)	394
10-6	試 23 (〃)	322
10-7	試 32 (〃)	354

実施例 11

本発明に係る金属不活性化剤の黄銅粉含有ポリ塩化ビニル樹脂に対する効果をみるために次の配合により厚さ 1.0 mm のシートを作成した。これより 10×20 mm の試験片を作成し 190℃ の空気雰囲気下オーブン中で加熱加速試験した。その結果を表-12に示す。

尚、劣化開始時間は変色黒化を起した時間である。

〔 配 合 〕

塩化ビニル樹脂	100部
D O P	48
ニボキシ化大豆油	2
黄 銅 粉	2.5
Zn-ステアレート	0.3
Ca-ステアレート	0.3
Mg-ステアレート	0.3
試 料 (表-12)	0.5

底	試料	劣化開始時間
参考例 11-1	なし（黄銅粉なし）	60分
11-2	なし	15分
実施例 11-1	底 1（表-1）	60分
11-2	底 2（ ）	75分
11-3	底 7（ ）	60分
11-4	底 11（ ）	75分
11-5	底 15（ ）	60分
11-6	底 20（ ）	60分
11-7	底 26（ ）	75分
11-8	底 29（ ）	60分

実施例 12

炭化水素油のうちで「比較低沸点油」(例えばガソリン、灯油ならびにガス油)および「比較的高沸点油」(例えば変圧器油および潤滑油)に分類する。通常比較的低沸点炭化水素油に於いては1から10 ppmの範囲、比較的高沸点油には10から100 ppmの範囲で金属不活性化剤を添加する。ここでは灯油について試験した。

〔配合〕

市販灯油	100部
安定剤	0.01
塩化第二鉄	0.005

安定剤の微粉末を實際上0.01部/100容量部の灯油に溶解し、次いで塩化第二鉄を加えて配合物を調製した。これを500容量部のシリンダーに移し、酸素置換して密封した。これらの容器は40℃の恒温室で40日間静置し、0.1mmの食塩セルに採取して赤外線吸収スペクトルで測定した。これによれば前配合成例-5の化合物を添加した場合殆んどカルボニルの吸収は認められないが、

試料化合物の無い場合は著しく増大している。

6. 前記以外の 発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者・考案者

住所(居所) 埼玉県浦和市白幡1-9-8番地
氏名 アダカ・アース化学株式会社内
住所(居所) 久保田 直 室
氏名
住所(居所)
氏名
住所(居所)
氏名
住所(居所)
氏名

(2) 特許出願人・実用新案登録出願人

住所(居所)
氏名(名称)
代表者
国籍
住所(居所)
氏名(名称)
代表者
国籍

(3) 代理人

住所 東京都中央区日本橋兜町2丁目38番地
氏名 共同ビル 電話(666) 6563
住所 同上
氏名 (6724) 佐 竹 章
住所 同上
氏名 (7031) 井 口 定 雄
住所 同上
氏名 ()

代理人 弁護士 秋 沢 政 光
他2名

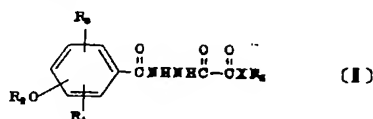
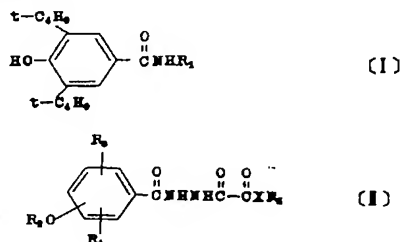
4字訂正

Title

Organic material composition

Patent Claim

Organic material composition containing at least one compound represented by the following formula (I) or (II) which has stability with respect to the effects of light, or which has resistance to contact with heavy metals.



(wherein

R₁ denotes a group which is the residue of an aromatic nitrogen-containing ring,

R₂ denotes hydrogen or a group which is the residue of an aliphatic hydrocarbon,

R₃ and R₄, which may be the same or different, respectively denote hydrogen or a group which is the residue of an aliphatic hydrocarbon,

X denotes $-O-$, $-NH-$, $-NHNH-$, or $-NHN=C(R_6)-$,

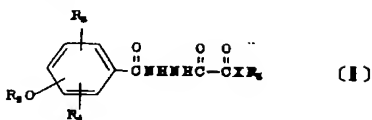
R₅ denotes hydrogen, or a group which is the residue of an aliphatic or aromatic hydrocarbon,

R₆ denotes a group which is the residue of an aliphatic or aromatic hydrocarbon, or forms a ring which includes R₅ together with the carbon atom to which it is bonded directly)

Detailed Description of the Invention

This invention relates to an organic material composition which is stable with respect to the effects of light, or which has resistance to contact with heavy metals.

In more detail, this invention provides an organic material composition which is stable with respect to light and heavy metals, wherein at least one compound represented by the following formula (I) or (II) is included in an organic material which readily decomposes or deteriorates due to the effects of light, or which readily decomposes or deteriorates due to contact with heavy metal.



(wherein

R₁ denotes a group which is the residue of an aromatic nitrogen-containing ring,

R₂ denotes hydrogen or a group which is the residue of an aliphatic hydrocarbon,

R₃ and R₄, which may be the same or different, respectively denote hydrogen or a group which is the residue of an aliphatic hydrocarbon,

X denotes -O-, -NH-, -NHNH-, or -NHN=C(R₆)-,

R₅ denotes hydrogen, or a group which is the residue of an aliphatic or aromatic hydrocarbon,

R₆ denotes a group which is the residue of an aliphatic or aromatic hydrocarbon, or

forms a ring which includes R₅ together with the carbon atom to which it is bonded directly)

The problem with organic materials of hydrocarbon oil, synthetic resin, rubber and the like is that they are generally sensitive to ultraviolet radiation, or are also sensitive to contact with heavy metals, and decomposition or deterioration occurs due to the effect of these, causing discoloration of the organic material, alteration of mechanical strength and the like, so that durability in long-term use cannot be obtained.

In the prior art, various ultraviolet absorbers or agents which make heavy metals inactive have been used in order to obtain resistance to this deterioration or decomposition, but although these provide an effect to some extent, such photostabilisers and heavy metal inactivators themselves have poor stability with respect to heat, oxidation in air, nor do they have excellent dispersibility, and so they are not satisfactory.

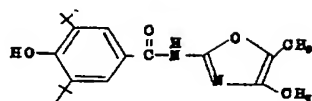
The object of this invention is to investigate such problems and provide stable organic material compositions which are useful over a long period of time, by improving the dispersibility and stability with respect to heat and atmospheric oxidation of the stabilizers and heavy metal inactivators themselves.

The compounds of the following Table 1 are examples provided as representative compounds

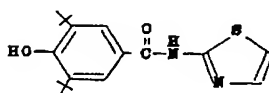
shown by the aforesaid general formulae.

Table 1

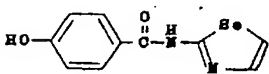
1



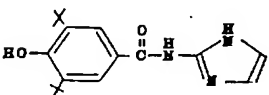
2



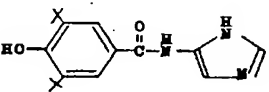
3

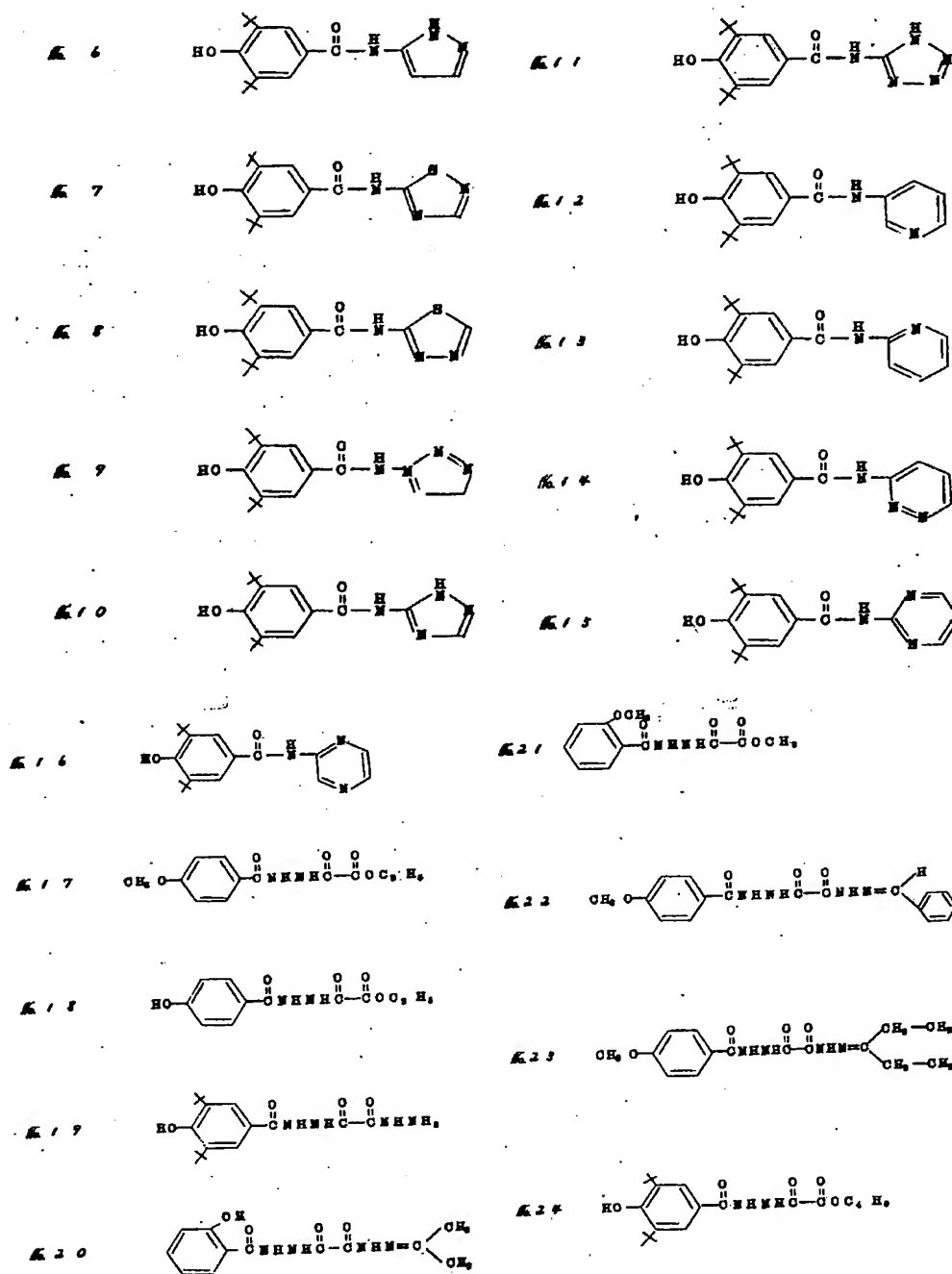


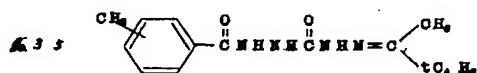
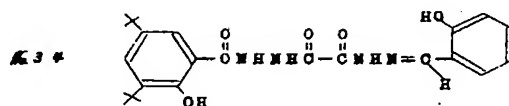
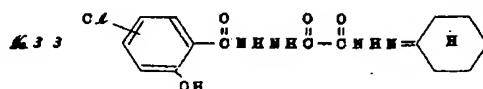
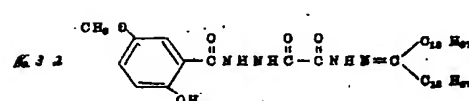
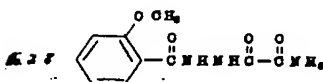
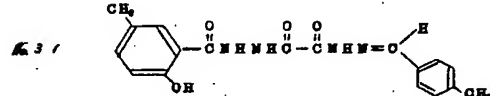
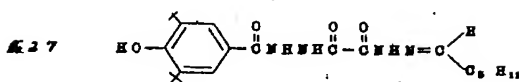
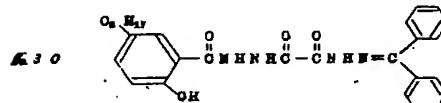
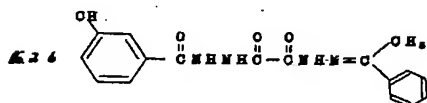
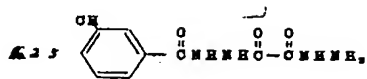
4



5

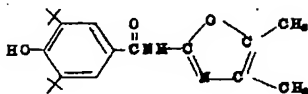






The production process of embodiments of the photostabilizers and metal inactivators for organic materials of this invention can be illustrated by the following synthesis examples.

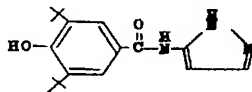
However, this invention is not restricted to the synthesis examples reported here.

Synthesis Example 1 (synthesis of the compound No. 1)

A mixture of 5-amino-3,4-dimethylisoxazole 11g, phenyl 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoate 36g and dioxane 50cc was reacted under reflux of the solvent for 7 hours. The reaction material formed a viscous semi-solid, however, ethanol 120 cc was added to this while it was still hot, and it was cooled while stirring well, the product was filtered off and washed several times with ethanol, and a white powder 19.2 g was obtained.

Verification of the product was performed by infrared absorption spectrum and atomic analysis.

Product analysis values	C 70.03%	H 8.11%	N 8.07%
calculated values	C 69.74	H 8.19	N 8.13

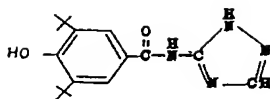
Synthesis Example 2 (synthesis of the compound No. 6)

A mixture of 3-amino-pyrazole 8.5g, phenyl 3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzoate 36g and dimethylformamide 70cc was heated and stirred at 150°C under a flow of nitrogen for 6 hours. After the reaction had ended, the mixture was left to stand overnight, the precipitated material which deposited was collected by filtration, washed twice with hot ethanol 50cc, and a white powder 7.8 g was obtained.

Verification of the product was performed by infrared absorption spectrum and atomic analysis.

Product analysis values	C 68.71%	H 7.78%	N 13.29%
calculated values	C 68.54	H 7.99	N 13.32

Synthesis Example 3 (synthesis of the compound No. 10)



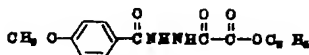
A mixture of 3-amino-1,2,4-triazole 8.5g, phenyl 3,5-di-*t*-butyl-4-hydroxybenzoate 36g and dimethylformamide 60cc was heated and stirred at 150°C for 12 hours.

This was cooled to 80°C, ethanol 100cc was added and it was cooled, and the precipitated material which deposited was filtered, and washed several times with ethanol, and a white powder 24.1 g was obtained.

Verification of the product was performed by infrared absorption spectrum and atomic analysis.

Product analysis values	C 64.65%	H 7.58%	N 17.60%
calculated values	C 64.53	H 7.65	N 17.71

Synthesis Example 4 (synthesis of the compound No. 17)



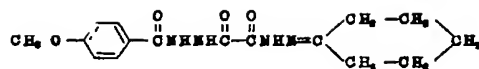
A mixture of *p*-anisic acid hydrazide 14g, ethyl phenyl oxalate 21.5g and dioxane 15ml was heated and stirred for 12 hours under reflux of dioxane. Petroleum ether 50cc was added to the reaction mixture which had solidified on cooling, it was filtered and washed with ether.

This product was dissolved in benzene and filtered hot to remove insoluble material, cooled, and the precipitated material which deposited was collected, and a white powder was obtained. Yield 14.8 g.

Verification of the product was by infrared absorption spectrum and atomic analysis.

Product analysis values	C 54.29%	H 5.09%	N 10.32%
calculated values	C 54.13	H 5.30	N 10.52

Synthesis Example 5 (synthesis of the compound No. 23)



The product of Synthesis Example 4 12g, hydrazine hydrate (80%) 3.5g and ethanol 30cc were reacted for 3 hours at 60°C, then made to a dry solid by removal of solvent. Then ethanol 30 cc and cyclohexane 6g were again added, left to stand overnight on a warm bath.

After cooling, the precipitate was filtered and washed with ethanol, and a white powder 7g was obtained.

Verification of the product was by infrared absorption spectrum and atomic analysis.

Product analysis values	C 58.05%	H 5.98%	N 6.77%
calculated values	C 57.82	H 6.07	N 6.86

In this invention, the organic materials to be stabilized with respect to the effects of light and with respect to contact with heavy metals are mainly polymer materials, for example polyolefin, preferably α -olefin polymer, for example polypropylene, optionally crosslinked polyethylene, polyisobutylene, polymethylbutene-1, polymethylpentene-1, polypentene-1, polyisoprene, polybutadiene; copolymer of monomers, for example ethylene/propylene copolymer, propylene/butene-1 copolymer, propylene /polyisobutylene copolymer, styrene/polybutadiene copolymer; terpolymer of ethylene and propylene with diene, for example hexadiene, dicyclopentadiene, or ethylidene-norbornene; mixtures of the aforesaid homopolymers, for example polypropylene and polyethylene, polypropylene and polybutene-1, polypropylene and isobutylene, and the like. Polypropylene or its mixtures, and copolymers having propylene units; copolymers and graft polymers of styrene and butadiene with acrylonitrile, acrylic acid, and methacrylic acid ester, optional vinyl ester or vinyl chloride; halogen-containing polymers such as polymers or copolymers of vinyl chloride, vinylidene chloride, vinylidene fluoride and the like; and condensation polymers for example polycarbonate, polyamide, polyester, polyacetal, polyphenylene oxide, polyurethane, polythioether, thioplastic, melamine resin, urea resin, phenol resin, carbacid (sic) resin, epoxy resin and the like are preferred. Furthermore, natural polymers, for example cellulose, wool, wood, silk, shoe leather, jute, hemp, fur, hair, leather, gelatin, glue, rubber; moreover, semi-synthetic materials, of cellulose esters, nitrocellulose, cellulose ethers, regenerated cellulose,

casein plastics; and in addition, perfume, soap, cream, dye, chemical bleach, detergent, cloth, paper and the like may be proposed.

Moreover, oils and waxes which have synthetic ester base may also be stabilized in accordance with this invention.

Moreover, in the organic material composition of this invention, their effect may be greatly increased by also using various additives as shown below. Moreover, they may provide new characteristics, greatly expanding the utility of the said material compositions.

They are especially phenolic oxidation inhibitors, for example 1-hydroxy-3-methyl-4-isopropyl benzene, 2,6-di-tert. butylphenol, 2,4-dimethyl-6-tert. butylphenol, 2,6-di-tert. butyl-4-methylphenol, 2,4-dimethyl-6-(2'-methylcyclohexyl)phenol, alkylated phenol, 2,5-di-tert. butylhydroquinone, 3-tert. butyl-4-hydroxyanisole, styrenated phenol, hydroquinone monobenzyl ether, 2,5-di-tert. amylhydroquinone, 2,6-di-tert. butyl-4-methoxyphenol, 4-hydroxymethyl-2,6-di-tert. butylphenol, 2,6-di-tert. butyl- α -dimethylamino-p-cresol, 4-hydroxy-3,5-di-tert. butylbenzylphosphonic acid ester, for example dimethyl or di octadecyl ester, or the ester of monohydric or polyhydric alcohol, for example methanol, ethanol, octadecanol, hexane diol, nonane diol, trimethylhexane diol, thiodiethylene glycol, trimethylol ethane or pentaerythritol, with β -4-hydroxy-3,5-di-tert. butylphenylpropionic acid as acid, 6-(4-hydroxy-3,5-di-tert. butylanilino)-2,4-dioctyl-thio-s-triazine, 2,4-bis(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenoxy)-6-octylthio-s-triazine, N-stearoyl-para-aminophenol, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 4,4'-bis-(2,6-di-tert. butylphenol), 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert. butylphenol), 2,2'-methylene-bis-(4-ethyl-6-tert. butylphenol), 4,4'-methylene-bis-(6-tert. butyl-O-cresol), 4,4'-methylene-bis-(2,6-di-tert. butylphenol), 2,2'-dihydroxy-3,3'-di(α -methylcyclohexyl)-5,5'-dimethyl-diphenylmethane, 1,1-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexane, 4,4'-cyclohexylidene-bis-(2-cyclohexylphenol), 4,4'-butylidene-bis(6-tert. butyl-m-cresol), 2,2'-thio-bis-(4-methyl-6-tert. butylphenol), bis-(2-hydroxy-3,5-di-tert. butylphenyl)sulphide, 4,4'-thio-bis-(3-methyl-6-tert. butylphenol), 4,4'-thio-bis-(6-tert. butyl-O-cresol), bis-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxybenzyl)-malonic acid ester, for example di-dodecyl ester, di-octadecyl ester and 2-dodecyl-mercapto-ethyl ester and p-tert. octylphenyl ester, 1,1-bis(4-hydroxy-2-methyl-5-tert. butylphenyl)-3-dodecylmercapto-butane, 2-(3-methyl-4-hydroxy-5-tert. butylbenzyl)malonic acid dioctyl ester, s-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-thioglycolic acid octadecyl ester, tris(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate, tris(3,5-di-tert. butyl-4-

hydroxyphenylpropionyloxyethyl)isocyanurate, 2,6-bis-(2'-hydroxy-3-tert. butyl-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-tris-(2'-methyl-4'-hydroxy-5'-tert. butylphenyl)-butane, 1,3,5-tris(3',5'-di-tert. butyl-4'-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene, tris-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)phosphate, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2,2,2]-octane-3-(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate, 1,3,5-tris(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hexahydro-s-triazine, tris(3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyphenylpropionyloxyethyl)isocyanurate and the like.

Phosphite oxidation inhibitor is for example diphenyl phosphite, triphenyl phosphite, tris-nonylphenyl phosphite, tridecyl phosphite, tris(2-ethylhexyl)phosphite, tributyl phosphite, dilauryl acid phosphite, dibutyl acid phosphite, tris(dinonylphenyl) phosphite, trilauryl trithio phosphite, trilauryl phosphite, bis(neopentylglycol) 1,4 cyclohexane dimethylene phosphite, distearyl pentaerythritol di phosphite, diisodecyl pentaerythritol di phosphite, diphenyl acid phosphite, tris(lauryl-2-thioethyl)phosphite, tris(mono, di mixed nonylphenyl)phosphite, hydrogenated-4,4'-isopropylidene diphenol polyphosphite, diphenyl bis[4,4'-n-butylidene bis(2-tert. butyl-5-methylphenol)]thiodiethanol diphosphite, bis(octylphenyl)-bis[4,4'-n-butylidenebis(2-tert. butyl-5-methylphenol)]1,6-hexane-diol diphosphite, phenyl 4,4'-isopropylidenediphenol pentaerythritoldiphosphite, phenyl diisodecyl phosphite, tetra tridecyl-4,4'-n-butylidenebis(2-tert. butyl-5-methylphenol) diphosphite, tetra tridecyl-1,1,3-tris(2'-methyl-5'-tert. butyl-4'-hydroxyphenyl)butane diphosphite, tetra (C₁₂-C₁₈-mixed alkyl)4,4'-isopropylidenediphenyl diphosphite, tris(4-hydroxy-2,5-di-tert. butylphenyl)phosphite, tris(4-hydroxy-3,5-di-tert. butylphenyl)phosphite, 2-ethylhexyl diphenyl phosphite and the like.

Amine type oxidation inhibitors are for example phenyl-1-naphthylamine, phenyl-2-naphthylamine, N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine, N,N'-di2-naphthyl-p-phenylene diamine, N,N'-di tert. butyl-p-phenylene diamine, 6-ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, 6-dodecyl-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline, mono- and di-octyliminodibenzyl, polymeric 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline and the like.

Sulphur type oxidation inhibitors are for example β -thio-dipropionic acid esters, such as ethyl, lauryl, stearyl, myristyl or tridecyl esters, 2-mercapto-benzimidazole salts, for example zinc salt, diphenyl thiourea, stearyl-(3,5-dimethyl-4-hydroxybenzyl)thioglycollic acid ester, thiodipropionic acid, phenothiazine, tetrakis(β -dodecylthiopropionyloxymethyl)methane and

the like.

As metal soap used in this invention, all metal salts usually used are proposed, and soaps of Cd, Ba, Zn, Ca, Mg, Sr, Pb, Sn, K, Na or the like are included in these.

Moreover, the general term 'metal soap' in this invention includes compounds such as organic tin mercaptide compounds, metal phenates, metal complexes of keto acids, and the like.

Generally, when metal soap is used as stabilizer, in many cases, an organotin stabilizer, lead soap or the like is used alone, but there are also many cases in which soaps of two or more of Cd, Ba, Zn, Ca, Mg, Sr, K, Na or the like are used together. For example many combinations such as Cd-Ba, Cd-Ba-Zn, Ba-Zn, Ca-Zn, Ca-Mg, Ca-Mg-Zn, Cd-Ba-organotin, organotin-Ba, organotin-Ca, Cd-Ba-Pb, Zn-Sr, Ca-Sr, K-Zn, Na-Zn or the like which satisfies the objective of the use may be proposed. As for the organic material composition in accordance with this invention, a combination of metal soaps or a single metal salt satisfying the objective can be chosen from many metal soaps groups.

Furthermore, non-toxic organic materials can be obtained by selected non-toxic ones from the aforesaid commonly used metal soaps, to obtain non-toxic organic materials with good thermal stability.

In addition, for example plasticiser, epoxy stabilizer, organic chelator, pigment, filler, foaming agent, static inhibitor, metal inactivator, nucleator, fogging inhibitor, plate-out inhibitor, surface processor, lubricant, flame retardant, light stabilizer, fluorescer, anti-mould agent, fungicide, non-metal stabilizer, epoxy resin, boric acid ester, light moderator, thiourea derivative, processing aid, separating agent, reinforcing agent and the like may be included as required.

In the following, this invention is explained more specifically by examples. However, this invention is not limited by the examples shown subsequently.

Example 1

polyvinyl chloride

100 parts

DOP	50 parts
*Mark AC143	1 part
stearic acid	0.3 parts
test material (Table 2)	0.1 parts

* Adeka Argus company. Ba-Zn type stabilizer.

The aforesaid mixture was kneaded on a roll and a sheet of thickness 1 mm was created. A light resistance test was performed on this sheet in a weatherometer. The result is shown in Table 2.

Table 2

Number	Material	Time exposed to radiation before deterioration, hours
Reference example 1-1	Tinuvin-P*	480
Example 1-1	No. 1 (Table 1)	680
Example 1-2	No. 2 (Table 1)	700
Example 1-3	No. 7 (Table 1)	640
Example 1-4	No. 8 (Table 1)	780
Example 1-5	No. 10 (Table 1)	810
Example 1-6	No. 11 (Table 1)	640
Example 1-7	No. 17 (Table 1)	640
Example 1-8	No. 20 (Table 1)	700
Example 1-9	No. 23 (Table 1)	610
Example 1-10	No. 24 (Table 1)	640
Example 1-11	No. 30 (Table 1)	660

* UV absorber made by Ciba-Geigy

Example 2

Polypropylene	100 parts
Dilauryl thiodipropionate	0.3 parts
Goodlite 3114*	0.1 parts
Test material (Table 3)	0.1 parts

*Phenolic antioxidant made by Goodrich Corp.

The aforesaid mixture was kneaded on a roll, then pressed to produce a sheet of thickness 0.5 mm. A light resistance test was performed on this sheet in a weatherometer. The result is shown in Table 3.

Table 3

Number	Material	Alteration time, hours
Reference Example 2-1	Tinuvin-P*	640
Reference Example 2-2	2-hydroxy-4-octoxybenzophenone	500
Example 2-1	No. 1 (Table 1)	810
Example 2-2	No. 2 (Table 1)	890
Example 2-3	No. 3 (Table 1)	840
Example 2-4	No. 9 (Table 1)	780
Example 2-5	No. 13 (Table 1)	840
Example 2-6	No. 16 (Table 1)	750
Example 2-7	No. 17 (Table 1)	810
Example 2-8	No. 18 (Table 1)	770
Example 2-9	No. 21 (Table 1)	840
Example 2-10	No. 31 (Table 1)	780
Example 2-11	No. 35 (Table 1)	770

Example 3

Ethylene - vinyl acetate copolymer* 100 parts

Test material (Table 4) 0.2 parts

*Ultrathene UE 630' made by Nippon Polychemicals

The aforesaid mixture was kneaded on a roll at 120°C, then pressed at 120°C to produce a sheet (thickness 1 mm). A light resistance test was performed on this sheet in a weatherometer, and residual percentage strength was measured after 500 hours.. The results are shown in Table 4.

Table 4

Number	Material	Residual percentage strength
Reference Example 3-1	2-hydroxy-4-octoxybenzophenone	68%
Example 3-1	No. 1 (Table 1)	88%
Example 3-2	No. 4 (Table 1)	80%
Example 3-3	No. 8 (Table 1)	78
Example 3-4	No. 10 (Table 1)	78
Example 3-5	No. 14 (Table 1)	75
Example 3-6	No. 15 (Table 1)	80
Example 3-7	No. 17 (Table 1)	83
Example 3-8	No. 18 (Table 1)	81
Example 3-9	No. 24 (Table 1)	84
Example 3-10	No. 33 (Table 1)	82

Example 4

Liquid paraffin

100 parts

Test material (Table 5)

0.2 parts

UV transmittance of the liquid paraffin was measured using light of wavelength 330 nm (transmittance against air, using path length of 10 mm as standard cell).

The results are shown in Table 5.

Table 5

Number	Material	Transmittance
Reference example 4-1	None	96%
Example 4-1	No. 1 (Table 1)	7%
Example 4-2	No. 17 (Table 1)	6.8
Example 4-3	No. 23 (Table 1)	5.4

Number	Material	Transmittance
Example 4-4	No. 24 (Table 1)	5.7
Example 4-5	No. 29 (Table 1)	5.5
Example 4-6	No. 30 (Table 1)	5.6
Example 4-7	No. 32 (Table 1)	5.5

Example 5

In order to see inhibition effects with respect to deterioration of the organic material composition due to contact with heavy metal, a polypropylene film of thickness 0.5 mm containing copper fine powder was processed for 8 minutes at 180 °C with a mixing roll, then press-moulded for 5 minutes under conditions of 200 kg/cm² and 180 °C. Thermal deterioration of this sheet film was performed at 150.5 °C in a 'Hot Park Oven' (? characters difficult to read: no likely name found) in air, and the time when it became discolored or brittle was taken as the deterioration time. The results are shown in Table 6.

(Mixture)

Unstabilised polypropylene resin	100 parts
Topanol CA*	0.20 parts
Distearyl thiodipropionate	0.3 parts
Trinonylphenylphosphate	0.1 parts
Fine copper powder	1.0 parts
Test material (Table 6)	0.50 parts

*Phenolic antioxidant made by ICI Co. Ltd. UK

Table 6

No	Sample	Start of Deterioration, hours
Reference Example 5-1	None (no copper)	5
5-2	None	<1
5-3		5
5-4		5

No	Sample	Start of Deterioration, hours
Example 5-1	No 1 (table 1)	42
5-2	No 2 (table 1)	48
5-3	No 5 (table 1)	60
5-4	No 6 (table 1)	54
5-5	No 12 (table 1)	72
5-6	No 19 (table 1)	48
5-7	No 22 (table 1)	60
5-8	No 25 (table 1)	42
5-9	No 27 (table 1)	48
5-10	No 28 (table 1)	54
5-11	No 34 (table 1)	49

Example 6

A blend of the following was prepared in a mixer in this example under dry conditions for 10 minutes.

(Mixture)

Unstabilised polypropylene resin	100 parts
Irganox 1010	0.10 parts
(Phenolic antioxidant made by Swiss Chiba-Geigy)	
Dilauryl thiodipropionate	0.3 parts
Test material (Table 7)	0.4 parts

Here, a fine powder of the test material, average 5 microns, was used. This blend was compounded by extrusion at 245°C using a 30 micrometer extruder (rotation rate 301 rpm).

This compound was compression moulded at 180 °C, 200 kg/cm², for 5 minutes to create a sheet 0.5 mm thick. This sheet was cut to 40 x 50 mm, and made into a sandwich between an upper and lower foil of rolled copper 0.03 mm thick, and a 145g load was applied to the whole uniformly, to make it adhere, and a thermal deterioration test in contact with the

copper foil was performed at 150.5 °C in a 'Hot Park Oven' (? characters difficult to read: no likely name found) in air. Here, dispersibility was determined visually, and ones with excellent transparency are shown with double circle OO, good with single circle O, and ones dotted unsatisfactory parts are shown with x. The results are shown in Table 7.

Table 7

No	Sample	deterioration time, hours	dispersibility
Reference Example 6-1	None (no copper foil)	140	OO
6-2	None	96	OO
6-3		168	x
Example 6-1	No 1 (table 1)	1310	OO
6-2	No 4 (table 1)	1240	O
6-3	No 5 (table 1)	1200	OO
6-4	No 9 (table 1)	1240	O
6-6	No 10 (table 1)	1380	OO
6-6	No 15 (table 1)	1120	O
6-7	No 17 (table 1)	1270	OO
6-8	No 20 (table 1)	1310	OO
6-9	No 23 (table 1)	1180	OO
6-10	No 24 (table 1)	1310	OO
6-11	No 35 (table 1)	1280	OO

Example 7

For polyethylene which is often used to cover copper and the like, the results using the following compounded material were tested by forcing in copper powder.

That is to say, the following blend

Hizex 5100E*

100 parts

Fine copper powder 1.2

Test material (Table 8) 0.3

(*stabilized medium low density polyethylene made by Mitsui Sekiyu Kagaku) was kneading processed using a mixing roll, then compression moulded at 150 °C, 200 kg/cm², for 5 minutes to create a sheet 0.5 mm thick. A thermal deterioration test was performed on this sheet film at 148°C in a 'Hot Park Oven' (? characters difficult to read: no likely name found) in an air environment. Deterioration start time was the time for it to become a discoloured grease.

The results are shown in Table 8

Table 8

Number	Material	Hours to start of deterioration
Reference Example 7-1	None	18
Example 7-1	No. 2 (Table 1)	284
Example 7-2	No. 6 (Table 1)	306
Example 7-3	No. 7 (Table 1)	256
Example 7-4	No. 8 (Table 1)	
Example 7-5	No. 10 (Table 1)	464
Example 7-6	No. 18 (Table 1)	330
Example 7-7	No. 19 (Table 1)	292
Example 7-8	No. 21 (Table 1)	480
Example 7-9	No. 23 (Table 1)	342
Example 7-10	No. 28 (Table 1)	268
Example 7-11	No. 32 (Table 1)	332

Example 8

Organic compound material is used again and again coloured. In particular, a large proportion of pigments are used.

Among the commonly used pigments, they may be present in the form of a coordination compound with a heavy metal, and this form can contribute to deterioration of organic materials. This example is one in which the degree of deterioration with respect to pigment is tested by the following method. That is to say, a film was created from the blend mentioned in Example 5 (Test table 9) by processing, adding 0.2 parts of copper phthalocyanine blue per 100 parts of the compound, mixing and kneading with a roll mill at 180 °C for 5 minutes, and compression moulding for 5 minutes at 180 °C and 200 kg/cm² to form a sheet 0.5 mm thick.

This sample piece (10 x 20mm), 10 sheets, was tested by heating in a Geer's oven in an air atmosphere at 160 °C, and the time for 5 or more of the sheets of the same sample to discolor was taken as the deterioration start time.

The results are shown in Table 9

Table 9

Number	Material	Hours to start of deterioration
Reference Example 8-1	None	72
Example 8-1	No. 1 (Table 1)	480
Example 8-2	No. 2 (Table 1)	420
Example 8-3	No. 3 (Table 1)	386
Example 8-4	No. 4 (Table 1)	340
Example 8-5	No. 5 (Table 1)	404
Example 8-6	No. 9 (Table 1)	392
Example 8-7	No. 12 (Table 1)	328
Example 8-8	No. 14 (Table 1)	374
Example 8-9	No. 25 (Table 1)	386
Example 8-10	No. 33 (Table 1)	368

Example 9

A sheet was prepared using the following mixture in accordance with the method of Example 5.

ABS resin (Blendex 111)	100 parts
Zinc stearate	0.5 parts
Titanium dioxide	5.0 parts
Test material (table 10)	0.5 parts

Then, copper foil was adhered in the same way, and the thermal test was performed in the oven in an air atmosphere for 1 hour at 180 °C.

The results are shown in the following Table 5 (sic). The following symbols are used for recording the colour.

+++++ (very deep colour)

++ (some colour)

+ (pale yellow colour)

Table 10

Number	Material	Coloration
Reference Example 9-1	None	+++++
Example 9-1	No. 1 (Table 1)	++
Example 9-2	No. 5 (Table 1)	+
Example 9-3	No. 6 (Table 1)	+
Example 9-4	No. 19 (Table 1)	++
Example 9-5	No. 22 (Table 1)	+
Example 9-6	No. 25 (Table 1)	++
Example 9-7	No. 35 (Table 1)	++

Example 10

A test material, obtained by mixing zinc oxide 50 parts, stearic acid 1.0 part, fine copper powder 1.0 part, phenyl beta-naphthylamine 1.0 part and test material (Table 11) 5 parts into natural rubber 100 parts, was subjected to an ageing test under 760 mm oxygen pressure at

128 °C.

The time at which oxygen absorption occurred suddenly was determined as deterioration start time, and the time at which it reached 50ml/g is shown as the deterioration time.

The results are shown in the following Table 11.

Table 11

Number	Material	Deterioration start time
Reference Example 10-1	None	<25 minutes
Example 10-1	No. 6 (Table 1)	394
Example 10-2	No. 7 (Table 1)	346
Example 10-3	No. 8 (Table 1)	372
Example 10-4	No. 10 (Table 1)	372
Example 10-5	No. 10 (Table 1)	394
Example 10-6	No. 23 (Table 1)	322
Example 10-7	No. 32 (Table 1)	354

Example 11

A sheet of 1.0 mm thickness was prepared from the following blend, in order to see the results of a metal inactivator in accordance with this invention on polyvinyl chloride resin containing yellow copper powder. Test pieces of 10 x 20 mm were prepared from this, and an accelerated heat test was performed in air at 190 °C. The results are shown in Table 12.

Here, the deterioration start time is the time until blackening occurs.

Vinyl chloride resin	100 parts
DOP	48
Epoxidised soybean oil	2
Yellow copper powder	25
Zn stearate	0.3
Ca stearate	0.5

Mg stearate

0.5

Test material (Table 12)

Table 12

Number	Material	Deterioration start time
Reference Example 11-1	None (no yellow copper powder)	60 minutes
11-2	None	15 minutes
Example 11-1	No. 1 (Table 1)	60 minutes
Example 11-2	No. 2 (Table 1)	75 minutes
Example 11-3	No. 7 (Table 1)	60 minutes
Example 11-4	No. 11 (Table 1)	75 minutes
Example 11-5	No. 15 (Table 1)	60 minutes
Example 11-6	No. 20 (Table 1)	60 minutes
Example 11-7	No. 26 (Table 1)	75 minutes
Example 11-8	No. 29 (Table 1)	60 minutes

Example 12

Hydrocarbon oils are classified as “relatively low boiling point” hydrocarbon oil (for example, gasoline, kerosine and gas oil) and “relatively high boiling point oil” (for example, hydraulic oil and lubricating oil). Normally, metal inactivators are added to relatively low boiling point oil in a range of 1-10 ppm, and to relatively high boiling point oil in a range of 10-100 ppm. Here, kerosine oil was tested.

(Mixture)

Commercial kerosine	100 parts
Stabilizer	0.01
Ferric chloride	0.005

Finely powdered stabilizer of effectively 0.02 parts was dissolved in 100 volume parts of

kerosine, then the ferric chloride was added to create a mixture. This was transferred to a 500 volume parts cylinder, and was sealed with oxygen replacement. These vessels were left to stand for 40 days in a chamber at 40 °C, it was taken into an 0.1 mm salt cell and the infrared absorption spectrum was measured. When the compound of the aforesaid Synthesis Example 5 was added to this, there was almost no carbonyl absorption, but when the test compound was not added, it increased greatly.

Rising Sun Communications Ltd. Terms and Conditions (Abbreviated)

Rising Sun Communications Ltd. shall not in any circumstances be liable or responsible for the accuracy or completeness of any translation unless such an undertaking has been given and authorised by Rising Sun Communications Ltd. in writing beforehand. More particularly, Rising Sun Communications Ltd. shall not in any circumstances be liable for any direct, indirect, consequential or financial loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation or consultation services by the customer.

Rising Sun Communications Ltd. retains the copyright to all of its¹ translation products unless expressly agreed in writing to the contrary. The original buyer is permitted to reproduce copies of a translation for their own corporate use at the site of purchase, however publication in written or electronic format for resale or other dissemination to a wider audience is strictly forbidden unless by prior written agreement.

Rising Sun Communications Ltd. Terms and Conditions are given in full at the web address :
<http://www.risingsun.co.uk/Terms_of_business.html>